

## TONER COMPOSITION

Patent number: JP2000010338  
Publication date: 2000-01-14  
Inventor: OKUDA TOSHIYUKI; SUDA HIROSHI; TAGUCHI YOSHITAKA  
Applicant: CHUKYO YUSHI KK  
Classification:  
- International: G03G9/08; G03G9/09  
- european:  
Application number: JP19980192422 19980622  
Priority number(s):

### Abstract of JP2000010338

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a toner requiring no oil applying device, excellent in transparency, having a wide fixing temperature area and excellent in offset resistance.

**SOLUTION:** A toner contains a waxy product material obtained by reacting (a) one kind or two or more kinds of long chain alkyl alcohol or amine or fluoroalkyl alcohol or amine, (b) an unsaturated polyhydric carboxylic acid or the anhydride and (c) synthetic hydrocarbon wax having a melting point of 50 to 150 deg.C or an additional product material obtained by reacting this, a fluoroalkyl compound, a siloxane compound or a fluorosiloxane compound under the presence of a free radical.

---

Data supplied from the *esp@cenet* database - Patent Abstracts of Japan

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-10338

(P2000-10338A)

(43) 公開日 平成12年1月14日 (2000.1.14)

| (51) Int.Cl. <sup>7</sup> | 識別記号 | F I          | キーワード (参考)      |
|---------------------------|------|--------------|-----------------|
| G 0 3 G 9/08              |      | G 0 3 G 9/08 | 3 6 5 2 H 0 0 5 |
| 9/09                      |      |              | 3 6 1           |

審査請求 未請求 請求項の数 5 F D (全 5 頁)

|           |                        |           |  |
|-----------|------------------------|-----------|--|
| (21) 出願番号 | 特願平10-192422           | (71) 出願人  | 598000154<br>中京油脂株式会社<br>愛知県名古屋市中川区富川町2丁目1番地         |
| (22) 出願日  | 平成10年6月22日 (1998.6.22) | (72) 発明者  | 奥田 敏行<br>愛知県名古屋市中川区富川町2丁目1番地<br>中京油脂株式会社内            |
|           |                        | (72) 発明者  | 須田 浩<br>愛知県名古屋市中川区富川町2丁目1番地<br>中京油脂株式会社内             |
|           |                        | (72) 発明者  | 田口 義高<br>愛知県名古屋市中川区富川町2丁目1番地<br>中京油脂株式会社内            |
|           |                        | Fターム (参考) | 2H05 AA06 AB02 CA12 CA13 CA14<br>CA28 CA30 DA04 DA06 |

(54) 【発明の名称】 トナー組成物

(57) 【要約】

【課題】 オイル塗布装置を必要とせず、透明性に優れ、且つ広い定着温度域をもち耐オフセット性に優れたトナーを得ること。

【解決手段】 長鎖アルキルアルコールまたはアミンもしくはフルオロアルキルアルコールまたはアミンのうち1種または2種以上 (a)、不飽和多価カルボン酸またはその無水物 (b) および融点50～150℃の合成炭化水素ワックス (c) を反応させることによって得られるワックス状生成物、もしくはこれとフルオロアルキル化合物、シロキサン化合物またはフルオロシロキサン化合物とを遊離基存在下で反応させることによって得られる付加生成物を含有したトナーとする。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 長鎖アルキルアルコールまたはアミンもしくはフルオロアルキルアルコールまたはアミンのうち1種または2種以上 (a)、不飽和多価カルボン酸またはその無水物 (b) および融点50～150℃の合成炭化水素ワックス (c) を反応させることによって得られるワックス状生成物を含有することを特徴とする電子写真に適したトナー組成物。

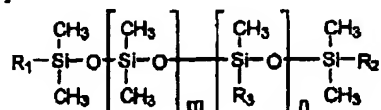
【請求項2】 請求項1で得られるワックス状生成物と、フルオロアルキル化合物、シロキサン化合物またはフルオロシロキサン化合物とを遊離基存在下で反応させることによって得られる付加生成物を含有することを特徴とする電子写真に適したトナー組成物。

【請求項3】 上記合成炭化水素ワックス (c) がポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックス、フィッシュヤートロブシュワックス、 $\alpha$ -オレフィンのいずれか1種または2種以上の混合物であることを特徴とする請求項1記載の電子写真に適したトナー組成物。

【請求項4】 フルオロアルキル化合物が二重結合、カルボニル基またはエポキシ基などの官能基や他のハロゲン原子を含むものである請求項2記載の電子写真に適したトナー組成物。

【請求項5】 シロキサン化合物やフルオロシロキサン化合物が下記式

【化1】



【式(1)】 式中、m, nは整数、R1, R2, R3は水素、アルキル、フルオロアルキル、アルケニル、アルキルエステル、フルオロアルキルエステル、アルキルエーテル、メタクリル、エポキシ基を示す。【請求項2記載の電子写真に適したトナー組成物。】

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、電子写真方式によるトナー、特にフルカラー画像形式に用いられるカラートナーに関する。

## 【0002】

【従来の技術】 近年、電子写真方式を用いた複写機やプリンターが普及してきているが、これに伴い複写機またはプリンターの多機能化を目的として低エネルギー化、高速化、あるいは定着ロールの簡素化による機械コストの低減などが望まれている。さらに複写機やプリンターに使用される電子写真用トナーには定着温度が低く、耐オフセット性にすぐれ、且つ定着強度の優れたものが望まれている。

【0003】 一般に、フルカラー画像はマゼンダ、シアン、イエローおよびブラックの4種のトナーをそれぞれ

複数回に分けて転写材に加熱融解して転写し、画像を形成するものであり、ここで用いられるトナーは加熱した際の溶解性および混色性が良いことが必要であり、且つ軟化点および溶解粘度が低いことが要求される。また、原稿に忠実なカラー画像を得るため、シャープメルト性が高いことが望まれるが、このようなシャープメルト性トナーは定着ロールとの親和性が高くオフセットが生じやすく、また、カラー画像の定着装置においては転写材上に複数のトナー層が形成されるために特にオフセットしやすくなってしまふ。

【0004】 ここで、このオフセット現象を防ぐ方法として従来、定着ローラーからのトナーの離型性を向上させるため、離型剤としてシリコンオイルのようなものを定着ローラーに塗布することが行われている。しかしながら、このようなオイル等の離型剤を用いた画像形成方法では、本体の構成が複雑になることやオイル塗布によるローラーの短寿命化などの問題が生じていた。

【0005】 さらに複写機の高級化にともない両面コピー機や原稿自動送り装置を搭載した複写機が広く普及してきており、上記のオイルの如き離型剤をローラーに塗布するシステムでは、2回目の定着時に先に定着している画像のトナーの一部がオフセットしやすくなってしまふといった問題も生じている。

【0006】 上記のような問題に対し、例えば特開平3-50559、特開平4-362953、特公平6-73023、特公平7-104616、特開平8-220808で開示されているようにトナー中にワックス状の離型剤を含有させ、オイル塗布を必要としないものが種々提案されている。

【0007】 しかしながらこのようなトナーにおいては、離型性や定着後の透明性が不十分であり、さらにワックスのバインダー樹脂との分散性や相溶性に問題があるためにトナー中の離型剤の含有量にばらつきが出てしまい、これが定着性に悪影響を与えてしまふといった問題も残されており、さらなる改善が待たれている。

## 【0008】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、従来の技術における上記のような問題を解決しようとするものであり、透明性に優れ、且つ広い定着温度域をもち耐オフセット性に優れたトナーを提供することである。

## 【0009】

【課題を解決するための手段】 本発明によれば、長鎖アルキルアルコールまたはアミンもしくはフルオロアルキルアルコールまたはアミン (a)、不飽和多価カルボン酸またはその無水物 (b) および融点50～150℃の合成炭化水素ワックス (c) とを反応させることによって得られるワックス状生成物、またはこのワックス状生成物とフルオロアルキル化合物、シロキサン化合物またはフルオロシロキサン化合物とを遊離基存在下で反応させることによって得られる付加生成物をトナー中に含有

させることにより、広い定着温度域をもち、かつ透明性に優れたトナーを得ることができる。

【0010】これにより、複写機の低エネルギー化はもちろんのこと、高速化や両面印刷時に起こるオフセットを防止することができる。

【0011】以下、本発明を詳細に説明する。

【0012】本発明におけるワックス状生成物は、不飽和多価カルボン酸またはその無水物 (b) をアルコールまたはアミン類 (a) を用いて修飾し、つぎにこれを遊離基存在下で合成炭化水素ワックス (c) に付加させるか、もしくは先に遊離基存在下で合成炭化水素ワックス (c) に不飽和多価カルボン酸またはその無水物 (b) を付加させてからアルコールやアミン類 (a) と反応させることによって得ることができる。ここで、合成炭化水素ワックス (c) として $\alpha$ -オレフィン類を用いた場合には不飽和多価カルボン酸またはその誘導体との反応に遊離基を使用せずともよく、高温におけるエン反応も利用することができる。また、上記3成分 (a)、

(b)、(c)の量的関係は特に限定されるものではないが、高い離型性能やバインダー樹脂への分散、相溶性を発揮させるため、合成炭化水素ワックス (c) に対して不飽和多価カルボン酸 (b) 0.5~1.5モル当量、アルコールやアミン類 (a) 0.2~3.0モル当量使用することが好ましい。

【0013】アルコールやアミン類 (a) としては、例えば、オクタノール、ドデカノール、ステアリアルアルコール、ノナコサノール、ペンタデカノール、N-メチルヘキシルアミン、ノニルアミン、ステアリアルアミン、ノナデシルアミンなどの長鎖アルキル鎖をもつものを使用することができ、また2- (パーフルオロプロチル) エタノール、2- (パーフルオロヘキシル) エタノール、2- (パーフルオロオクチル) プロパノール、1H, 1H, 7H-ドデカフルオロヘプタノール、4, 4-ヘキサフルオロイソプロピルジフェノール、2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロピルアミン、フルオロアニリンなどのフルオロアルコールやアミン類などの1種または2種以上の混合物が使用できる。

【0014】不飽和多価カルボン酸またはその無水物 (b) としては、たとえばマレイン酸、無水マレイン酸、イタコン酸、無水イタコン酸、シトラコン酸、無水シトラコン酸などの1種または2種以上の混合物が使用できる。アルコールやアミン類 (a) を用いて修飾する場合において、その反応性が優れている点から、無水物が好ましい。

【0015】本発明に使用する合成炭化水素ワックス (c) としては、ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックス、フィッシュアトロボシュワックス、 $\alpha$ -オレフィンなどがあげられるが、上記のような反応を行った場合、一部未反応のものが残り、融点が低く特に液状のものをういたときにはこの未反応物により定着ロール

の汚染やトナーのブロッキングが生じてしまう場合があり、一方、融点が高いワックス類を用いた場合には反応生成物自体の融点が高くなり、低温における定着性が悪くなってしまう。よって、本発明に使用する合成炭化水素ワックスとしては融点が50~150℃のものが好ましい。

【0016】遊離基を存在させる方法として有機過酸化物を使用するが、ジターシャリーブチルパーオキシド、ターシャリーブチルハイドロパーオキシド、ジクミルパーオキシド、ターシャリーブチルクミルハイドロパーオキシド、クミルハイドロパーオキシド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ (ターシャリーブチルパーオキシ) ヘキサン、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ (ターシャリーブチルパーオキシ) ヘキシン-3、ターシャリーブチルパーオキシイソプロピルモノカルボナート、1, 1-ビス (ターシャリーブチルパーオキシ) 3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、メチルエチルケトンパーオキシドなどの1種または2種以上の混合物が使用できる。

【0017】本発明において、遊離基存在下での付加に使用できるフルオロアルキル化合物としては、例えば1-メトキシ- (パーフルオロ-2-メチル-1-プロペン)、ヘキサフルオロアセトン、3-パーフルオロオクチル-1, 2-エポキシプロパン、3- (1H, 1H, 5H-オクタフルオロベンチルオキシ) -1, 2-エポキシプロパン、3- (2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロボキシ) -1, 2-エポキシプロパン、2- (パーフルオロプロチル) エチルプロマイド、パーフルオロオクチルプロマイドなどの1種または2種以上の混合物が使用できる。また、長いフルオロアルキル鎖をもつものほど効果を発揮するものであるが、長いアルキル鎖を持つものほど反応性は低くなり、系内に未反応物が残ることとなる。よって好ましくは沸点が200℃以下で反応終了後に容易に留去できるものが望ましい。

【0018】また、ポリシロキサン化合物、フルオロシロキサン化合物として、例えば下記的一般式で示されるさまざまな種類のものを使用することができる。

【0019】

【化1】

【0020】〔式中、m, nは整数、R1, R2, R3は水素、アルキル、フルオロアルキル、アルケニル、アルキルエステル、アルキルエーテル、メタクリル、エポキシ基を示す。〕また、上記の一般式で示されるもの以外にも、環状のシロキサン化合物も使用することができる。反応終了後、一部未反応のフルオロアルキル化合物、シロキサン化合物、またはフルオロシロキサン化合物が付加生成物中に残る場合があり、これがトナーの耐ブロッキング性に悪影響を与えてしまうことが考えられる。よって好ましくは沸点が200℃以下で反応終了後に容易に留去できるものを使用することが望ましい。

5

【0021】本発明では上記ワックス状生成物または付加生成物をトナー100重量部中に0.5〜20重量部、さらに好ましくは1〜10重量部添加することにより、効力を発揮するものである。

【0022】次に上記ワックス状生成物または付加生成物を含有するトナーについて以下説明する。

【0023】本発明に使用されるバインダー樹脂として、トナー用に一般に使用されるポリエステル系樹脂を含むさまざまな低軟化点熱可塑性樹脂を用いる事ができる。上記ワックス状生成物または付加生成物は各種バインダー樹脂への分散性が良好であり、トナー粉碎時における離型剤の離脱現象を防止することができる。また、本発明におけるワックス状生成物または付加生成物は溶融粉碎トナーに限定されるものではなく、重合トナーにも使用することができる。

【0024】本発明に使用される着色剤としてはカーボンブラック、ランプブラック、鉄黒、群青、ニグロシン染料、アニリンブルー、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン、ハンザイエローG、ローダミン6G、レーキ、カルコオイルブルー、クロムイエロー、キナクリドン、ベンジジンイエロー、ローズベンガル、トリアリルメタン系染料、モノアゾ系、ジスアゾ系、染料など従来知られているいかなる染料をも単独もしくは混合して使用することができる。これら着色剤の使用量はバインダー樹脂に対して通常1〜30wt%、好ましくは3〜20wt%である。

【0025】荷電制御剤としてはできるだけ無色のものが好ましく、サリチル酸やサリチル酸誘導体などの亜鉛塩などを使用することができる。

【0026】外添剤としてはシリカ、アルミナ、チタニアなどの無機微粒子およびそれらを疎水化したもの、シリコン樹脂、フッ素系樹脂などの有機微粒子、高級脂肪酸の金属塩等の滑剤などがある。

【0027】以上、これまで挙げたトナーの構成材料と本発明によるワックス状生成物または付加生成物とを混練してトナーとして評価した結果、低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレンやカルナバワックスを離型剤として配合したトナーに比べて透明性、低温における定着性に優れたトナーを得ることができた。

【0028】次に製造例、実施例および比較例をあげて本発明を説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

#### 【0029】

##### 【実施例】

##### 【0030】 製造例1

炭素数50の末端アルコール型ワックス（ペトロライト社製品、商品名ユニリン700アルコール、分子量700）100重量部をフラスコに仕込み、120℃に加熱した後、攪拌下でこれに無水マレイン酸（分子量98）20重量部を添加し、120℃で2時間反応させた。つ

6

ぎにこれに融点95℃のフィッシャートロブシュワックス（サゾール社製品、商品名サゾール・ワックスH1、分子量680）120重量部を添加して150℃に加熱し、ジクミルパーオキサイド（日本油脂製品、パークミルD、分子量270）5重量部とキシレン10重量部の溶液を1時間かけて滴下後1時間熟成した。ついで減圧下で溶媒や開始剤の分解生成物を留去して目的とするワックス状生成物を得た。

##### 【0031】 製造例2

10 第1級ステアリアルアミン（花王製品、商品名ファーマン80、分子量270）100重量部をフラスコに仕込み、120℃に加熱した後、攪拌下でこれに無水マレイン酸40重量部を添加し、120℃で2時間反応させた。つぎにこれに融点94.2℃のポリエチレンワックス（ペトロライト社製品、商品名ポリワックス600、分子量600）300重量部を添加して150℃に加熱し、ターシャリーブチルパーオキシイソプロピルモノカルボネート（日本油脂製品、パーブチルI、分子量160）8重量部とキシレン25重量部の溶液を1時間かけて滴下後1時間熟成した。ついで減圧下で溶媒や開始剤の分解生成物を留去して目的とするワックス状生成物を得た。

##### 【0032】 製造例3

30 融点105℃のフィッシャートロブシュワックス（日本精製製品、商品名FT-100、分子量700）100重量部をフラスコに仕込み、150℃に加熱した後、無水マレイン酸15重量部およびターシャリーブチルパーオキシイソプロピルモノカルボネート5重量部とキシレン20重量部の溶液を1時間かけて滴下した。つぎに1時間熟成した後、溶媒を減圧下で留去し、1-オクタノール（分子量130）10重量部を加えて150℃で6時間攪拌した。

【0033】つぎに上記で得たワックス状生成物100重量部に対して沸点153℃の液状シリコン（信越化学製品、商品名KF-96L-1.0CS、分子量240）10重量部を添加し、これに1,1-ビス（ターシャリーブチルパーオキシ）3,3,5-トリメチルシクロヘキサン（日本油脂製品、パーヘキサ3M、分子量303）7重量部を150℃で1時間かけて滴下した。滴下終了後、150℃で1時間熟成し、溶媒および未反応のシリコン、開始剤の分解生成物等を減圧下で留去してワックス状のシリコン付加物を得た。

##### 【0034】 製造例4

50 製造例2で用いた融点94℃のポリエチレンワックス100重量部をフラスコに仕込み、150℃に加熱した後、無水マレイン酸15重量部およびターシャリーブチルパーオキシイソプロピルモノカルボネート5重量部とキシレン20重量部の溶液を1時間かけて滴下した。つぎに1時間熟成した後、2,2,3,3,4,4,5,5-オクタフルオロ-1-ペンタノール（分子量23

2) 10重量部を加えて150℃で6時間攪拌し、溶媒を減圧下で留去して目的とするワックス状生成物を得た。

#### 【0035】 実施例1

上記製造例1で得たワックス状生成物3重量部、ポリエステル樹脂 (T<sub>g</sub> 62℃) 90重量部およびキナクリドン顔料10重量部を200℃で熔融混練し、冷却後に粉碎分級し、平均粒子径12μmのトナーを得た。このトナーを10g/m<sup>2</sup>処理されるようにPPC紙に塗布し、ヒートロール温度を可変可能に改造した市販複写機の定着部 (ヒートロール径: 25mm、材質: フッ素樹脂コート) に紙送り速度120mm/secにて送り、定着可能な温度域を目視にて確認した。これにより得たトナーの定着温度域は155~190℃であった。また、上記トナーをOHPシートにヒートロール温度190℃で定着させ、オーバーヘッドプロジェクターにて投影してみたところ優れた透明性を有していた。

#### 【0036】 実施例2

実施例1で使用したワックス状生成物を製造例2で得たものに変えた以外は実施例1と同様の評価を行った。ここで得たトナーの定着温度域は160~190℃であり、透明性は実施例1と同等であった。

#### 【0037】 実施例3

実施例1で使用したワックス状生成物を製造例3で得たものに変えた以外は実施例1と同様の評価を行った。ここで得たトナーの定着温度域は145~190℃と実施例1に比べてより低温での耐オフセット性に優れ、透明性は同等であった。

#### 【0038】 実施例4

実施例1で使用したワックス状生成物を製造例4で得たものに変えた以外は実施例1と同様の評価を行った。ここで得たトナーの定着温度域は145~190℃であり、透明性は同等であった。

#### 【0039】 比較例1

比較試料としてワックス状生成物の代わりにカルナバワックス1号を用いた以外は実施例1と同様の評価を行った。この時の透明性は実施例1と同等であったものの、定着温度域は185~190℃と実施例1、2に比べて非常に狭く、これ以下の温度では定着ロールの汚染や基材のロールへの巻き付きなどがみられた。

#### 【0040】 比較例2

ワックス状生成物の代わりに低分子量ポリプロピレンワックス (三洋化成製品、商品名ビスコール550P) を用いた以外は実施例1と同様の評価を行った。この時の定着温度域は155℃から190℃と実施例1と同様であったが、透明性に劣る結果となった。

#### 【0041】

20 【発明の効果】 本発明のワックス状生成物または付加生成物をトナー中に含有させることにより、広い定着温度域をもち耐オフセット性に優れ、且つ透明性に優れたトナーを得ることができる。よって、このトナーを用いる電子写真システムはオイル塗布装置を必要とせず、機械コストの削減、小型化を達成できる。また、透明性や定着性、特に低温定着性に優れているため、低エネルギー化、高速化に対応でき、カラートナーを用いるフルカラー電子写真システムに最適である。